



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 619 274 A1

(2)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94105188.0

(51) Int. Cl.5: C03C 3/087, C03C 4/02

(22) Anmeldetag: 31.03.94

(30) Priorität: 06.04.93 DE 4311180

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.10.94 Patentblatt 94/41

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU

(71) Anmelder: PILKINGTON PLC  
Prescot Road  
St. Helens, Merseyside WA10 3TT (GB)  
Anmelder: FLACHGLAS  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Siemenstrasse 1-3  
D-90766 Fürth (DE)

(72) Erfinder: Stötzel, Eberhard, Dr. rer. nat.  
Dipl.-Chem.

Killianstrasse 92  
D-46514 Schermbeck (DE)  
Erfinder: Klösel, Ferdinand, Dipl.-Ing.  
Grehenbruch 22  
D-46286 Dorsten (DE)  
Erfinder: Yale, Brian  
18 Claremont Drive  
Ormskirk, Lancashire L39 4SP (GB)

(74) Vertreter: Goddar, Heinz J., Dr.  
FORRESTER & BOEHMERT  
Franz-Joseph-Strasse 38  
D-80801 München (DE)

(64) Bronzefarbenes oder graufarbenes Kalknatron-Silikatglas.

(67) Ein bronzefarbenes oder graufarbenes Kalknatron-Silikatglas, insbesondere für die Herstellung von Flachgläsern nach dem Gußverfahren oder nach dem Floatverfahren, mit einer Basis-Zusammensetzung für das Kalknatron-Silikatglas aus

SiO <sub>2</sub> :	66 - 74 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0 - 3 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0 - 0,15 Gew.-%
CaO:	7 - 12 Gew.-%
MgO:	2 - 6 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	10 - 15 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0 - 3 Gew.-%
BaO:	0 - 0,04 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,1 - 0,4 Gew.-%,

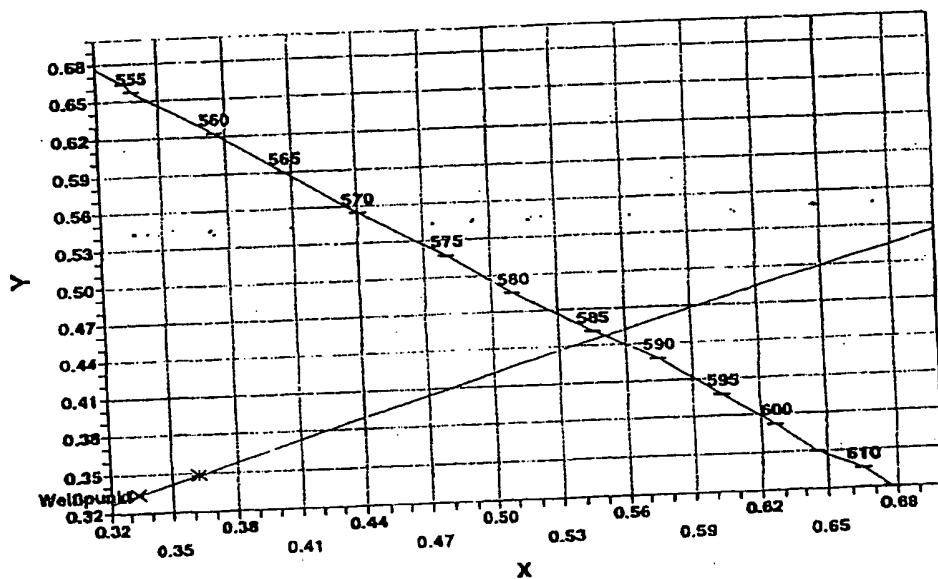
ist dadurch gekennzeichnet, daß es fargebende Zusätze in folgenden Anteilen enthält:

EP 0 619 274 A1

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ :	0,0 - 0,45 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5$ :	0,0 - 0,5 Gew.-%
$\text{MnO}_2$ :	0,5 - 2 Gew.-%
$\text{NiO}$ :	0,0 - 0,05 Gew.-%
$\text{CuO}$ :	0,0 - 0,1 Gew.-%
$\text{CoO}$ :	0,0 - 0,008 Gew.-%,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der das Kalknatron-Silikatglas bildenden Bestandteile 100 ist.

Fig. 1



Die Erfindung betrifft ein bronzefarbenes oder graufarbenes Kalknatron-Silikatglas, insbesondere für die Herstellung von Flachgläsern nach dem Gußverfahren oder nach dem Floatverfahren, mit einer Basiszusammensetzung für das Kalknatron-Silikatglas aus

5	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{SiO}_2</math>:</td><td style="padding: 2px;">66 - 74 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>:</td><td style="padding: 2px;">0 - 3 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{TiO}_2</math>:</td><td style="padding: 2px;">0 - 0,15 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{CaO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">7 - 12 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{MgO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">2 - 6 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{Na}_2\text{O}</math>:</td><td style="padding: 2px;">10 - 15 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{K}_2\text{O}</math>:</td><td style="padding: 2px;">0 - 3 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{BaO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">0 - 0,04 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{SO}_3</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,1 - 0,4 Gew.-%.</td></tr> </table>	$\text{SiO}_2$ :	66 - 74 Gew.-%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	0 - 3 Gew.-%	$\text{TiO}_2$ :	0 - 0,15 Gew.-%	$\text{CaO}$ :	7 - 12 Gew.-%	$\text{MgO}$ :	2 - 6 Gew.-%	$\text{Na}_2\text{O}$ :	10 - 15 Gew.-%	$\text{K}_2\text{O}$ :	0 - 3 Gew.-%	$\text{BaO}$ :	0 - 0,04 Gew.-%	$\text{SO}_3$ :	0,1 - 0,4 Gew.-%.
$\text{SiO}_2$ :	66 - 74 Gew.-%																		
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	0 - 3 Gew.-%																		
$\text{TiO}_2$ :	0 - 0,15 Gew.-%																		
$\text{CaO}$ :	7 - 12 Gew.-%																		
$\text{MgO}$ :	2 - 6 Gew.-%																		
$\text{Na}_2\text{O}$ :	10 - 15 Gew.-%																		
$\text{K}_2\text{O}$ :	0 - 3 Gew.-%																		
$\text{BaO}$ :	0 - 0,04 Gew.-%																		
$\text{SO}_3$ :	0,1 - 0,4 Gew.-%.																		
10																			

- Bei den heute hergestellten Flachgläsern mit Bronzefärbung oder Graufärbung, die für Bauten und auch für Fahrzeuge verwendet werden, erfolgt die Einstellung der Farbe in der Regel durch Zugabe von geringen Selen- und Kobalt-Anteilen in der Größenordnung von 10 bis 50 ppm Selen und 30 bis 40 ppm Kobalt zu einer üblichen Kalknatron-Silikatglas-Basis-Zusammensetzung. Kalknatron-Silikatgläser sind, abhängig von ihrem Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , gelb- bzw. grünstichig. Durch die Zugabe von Selen und Kobalt erfolgt eine Verschiebung des Farbortes im Farbdreieck auf die Bronzwerte mit dominierenden Wellenlängen von 580 nm bis 610 nm bis zu der gewünschten Farbreinheit. Ein marktübliches Bronzeglas (Kalknatron-Silikatglas), dessen Farbgebung auf Selen- und Kobalt-Anteilen beruht, hat folgende Zusammensetzung:

25	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{SiO}_2</math>:</td><td style="padding: 2px;">70,09 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>:</td><td style="padding: 2px;">1,39 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{TiO}_2</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,06 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{CaO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">8,09 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{MgO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">5,01 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{Na}_2\text{O}</math>:</td><td style="padding: 2px;">14,11 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{K}_2\text{O}</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,65 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{BaO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,02 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{SO}_3</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,22 Gew.-%,</td></tr> </table>	$\text{SiO}_2$ :	70,09 Gew.-%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	1,39 Gew.-%	$\text{TiO}_2$ :	0,06 Gew.-%	$\text{CaO}$ :	8,09 Gew.-%	$\text{MgO}$ :	5,01 Gew.-%	$\text{Na}_2\text{O}$ :	14,11 Gew.-%	$\text{K}_2\text{O}$ :	0,65 Gew.-%	$\text{BaO}$ :	0,02 Gew.-%	$\text{SO}_3$ :	0,22 Gew.-%,
$\text{SiO}_2$ :	70,09 Gew.-%																		
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	1,39 Gew.-%																		
$\text{TiO}_2$ :	0,06 Gew.-%																		
$\text{CaO}$ :	8,09 Gew.-%																		
$\text{MgO}$ :	5,01 Gew.-%																		
$\text{Na}_2\text{O}$ :	14,11 Gew.-%																		
$\text{K}_2\text{O}$ :	0,65 Gew.-%																		
$\text{BaO}$ :	0,02 Gew.-%																		
$\text{SO}_3$ :	0,22 Gew.-%,																		
30																			

wobei an fargebenden Zusätzen mit

35	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,35 Gew.-%</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{CoO}</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,004 Gew.-% und</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;"><math>\text{Se}</math>:</td><td style="padding: 2px;">0,005 Gew.-%</td></tr> </table>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ :	0,35 Gew.-%	$\text{CoO}$ :	0,004 Gew.-% und	$\text{Se}$ :	0,005 Gew.-%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ :	0,35 Gew.-%						
$\text{CoO}$ :	0,004 Gew.-% und						
$\text{Se}$ :	0,005 Gew.-%						
40							

gearbeitet wird.

Dieses bekannte Bronzeglas hat bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 (DIN 5033) von 55,8% bzw. 53,9%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 57,8%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 16,6%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 15,8%.

Die Farbkoordinaten (unbunt, definiert in der DIN 5033) sind mit  $X = 56,4$ ,  $Y = 54,3$ ,  $Z = 45,3$ , bzw.  $x = 0,3616$ ,  $y = 0,3482$ ,  $z = 0,2901$  angegeben, weiter wurden  $L^* = 78,7$ ,  $a^* = 5,2$ ,  $b^* = 9,6$  bestimmt; die

Farbreinheit liegt bei 13,0.

Die Koordinaten  $x$  und  $y$  legen die Lage des Farbortes im Farbdreieck fest, das für das oben beschriebene Glas in Figur 1 dargestellt ist. Der Farbort ist mit "" gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x".

Als die den Bunnton gebende dominierende Wellenlänge wurde 585,9 nm ermittelt.  
(Die Grenzen für die Farbe liegen beim Bronzeton in den Bereichen  $x = 0,3333$  bis  $0,3800$  und  $y = 0,3333$  bis  $0,3800$ , beim Grauton in den Bereichen  $x = 0,3100$  bis  $0,3600$  und  $y = 0,3100$  bis  $0,3600$ .)

Die Verwendung von Selen ist aus vielerlei Gründen nicht unproblematisch. Bei den in Glasschmelzen üblichen Temperaturen verflüchtigt es sich in Anteilen bis zu 90 Gew.-%. Aufgrund der Toxizität des Selens darf der Gesetzgeber die Einhaltung von maximal zulässigen Ausstoßmengen vorgeschrieben. Derzeit darf

der Selen-Ausstoß in der Bundesrepublik Deutschland 1 mg/m<sup>3</sup> Abgas nicht überschreiten. Im Abgassystem des Schmelzofens müssen somit leistungsfähige Filteranlagen vorgesehen sein.

Aus diesen Gründen werden seit langem Zusammensetzungen für selenfreies Bronze- oder Grauglas auf ihre Einsetzbarkeit in Produktionsanlagen für Flachgläser untersucht. Diese enthalten als hauptsächlich farbgebende Substanz ein Manganoxid.

Für die Farbentwicklung sind dabei sowohl die Basisglaszusammensetzung als auch die Führung des Abkühlprozesses von Bedeutung. Für die Erfindung sollen nur Kalknatron-Silikatgläser betrachtet werden, die vorzugsweise im Guß- oder Floatverfahren unter den üblichen Bedingungen zu Flachgläsern verarbeitet werden.

10 Aus der JP-A 52-47 812 ist ein farbloses Glas bekannt, das alternativ zu Selen auch Mangan in Form von MnO<sub>2</sub> enthalten kann. Der Gehalt an MnO<sub>2</sub> soll dabei 0,08% nicht überschreiten.

In der GB-A 708,031 wird der wechselseitige Einfluß farbgebender Zusätze auf die Tönung eines Kalknatron-Silikatglases diskutiert. Dabei werden 0,2 bis 1,2 Gew.-% Vanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), um die Ultraviolettabsoption herbeizuführen, 0 bis etwa 0,45 Gew.-% MnO<sub>2</sub> und Spuren an Eisen (bis zu 0,1 Gew.-%), Kobalt, Chrom oder Kupfer eingesetzt, um ein rosafarbenes Glas zu erhalten. Die Anteile an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und MnO<sub>2</sub> müssen dabei aufeinander abgestimmt sein, da sie sich für die Farbgebung beeinflussen.

15 In Schmidt/Voss "Die Rohstoffe zur Glaserzeugung", 2. Auflage (1958) ist auf Seite 287 eine Rezeptur für Grauglas (Rauchglas) mit 4 Gew.-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 Gew.-% NiO und 1 Gew.-% CuO angegeben. Eine Komposition dieser Art lässt sich aus technologischen Gründen nicht für die Flachglas-20 Herstellung verwenden.

Aus der US-A 4,116,704 ist ein grau-braunes Glas zur Herstellung von Kochgefäßen bekannt, bei dem als farbgebende Zusätze 0,001 bis 0,116 Gew.-% CoO, 0,037 bis 0,0055 Gew.-% NiO und 0,6 bis 0,21 Gew.-% MnO<sub>2</sub> vorliegen. Allerdings handelt es sich bei dem Basisglas um ein Borosilikatglas.

25 Die JP-A 81-41 579 offenbart ein infrarotsorbierendes Grauglas mit 0,1 bis 0,2 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,001 bis 0,004 Gew.-% CoO, 0,02 bis 0,06 Gew.-% NiO und 0,01 bis 0,5 Gew.-% MnO in einem Kalknatron-Silikatglas mit einem stark erhöhten Anteil an K<sub>2</sub>O, der im Bereich von 2,5 bis 11,25 Gew.-% liegen kann.

30 Für die Anwendung bei Kalknatron-Silikatgläsern der eingangs genannten Gattung lassen sich die angegebenen Rezepturen nicht nutzen. Eine Verschiebung des K<sub>2</sub>O-Gehaltes auf Werte wie nach der JP-A 81-41 579, dort vermutlich zur Erhöhung des Brechungsindex, oder auch nach der GB-A 708,031 ist nicht ohne unerwünschte Folgen auf die Glaseigenschaften möglich. Bei Flachgläsern lässt der Läuterprozeß zudem nur einen engen Spielraum für den Oxidations-/Reduktionszustand des Glases. Auch kann der Kühlprozeß nicht als freier Parameter zur Farbeinstellung ausgenutzt werden.

35 Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein bronzerfarbenes oder graufarbenes Kalknatron-Silikatglas bereitzustellen, bei dem auf den Einsatz von Selen als färbender Komponente völlig verzichtet wird, bei dem jedoch mit preiswerten Farbzusätzen gearbeitet wird, wobei es in einer für Kalknatron-Silikatgläser üblichen Produktionsanlage herstellbar sein soll und hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften den marktüblichen selenhaltigen Bronzegläsern oder Graugläsern entspricht.

40 Diese Aufgabe wird bei einem Kalknatron-Silikatglas der eingangs genannten Gattung durch die Merkmale des kennzeichnenden Teiles von Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Erfnungsgemäß ist vorgesehen, daß farbgebende Zusätze in folgenden Anteilen vorliegen:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0 - 0,45 Gew.-%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	0,0 - 0,5 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	0,5 - 2 Gew.-%
NiO:	0,0 - 0,05 Gew.-%
CuO:	0,0 - 0,1 Gew.-%
CoO:	0,0 - 0,008 Gew.-%,

45 wobei die Summe der Gewichtsprozente der das Kalknatron-Silikatglas bildenden Bestandteile 100 ist. Die Erhöhung des Mangangehaltes über die bekannten Bereiche hinaus gestattet es, die Farbgebung auch unter den Redox-Bedingungen der üblichen Sulfatläuterung in einer Flachglasschmelze zu erreichen. Auch bei starker Oxidation der Schmelze durch Nitratzusatz erwies sich der hohe Manganzusatz als notwendig, da nach der Läuterung nur ein geringer Anteil des Mangans farbwirksam ist. Bevorzugt liegt der zuzusetzende Anteil an MnO<sub>2</sub> zwischen 1,0 und 1,7 Gew.-%.

50 Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, den Anteil an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von 0,14 bis 0,25 Gew.-% vorzusehen.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen und den beigefügten Zeichnungen näher erläutert werden. Es zeigt:

- Figur 1 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für marktübliches Selen-Bronze-Gußglas der Dicke 4 mm;
- 5 Figur 2 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für ein Kalknatron-Silikatglas der Dicke 4 mm nach Beispiel 1;
- Figur 3 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für ein Kalknatron-Silikatglas der Dicke 4 mm nach Beispiel 2;
- 10 Figur 4 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für ein Kalknatron-Silikatglas der Dicke 4 mm nach Beispiel 3;
- Figur 5 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für ein Kalknatron-Silikatglas der Dicke 4 mm nach Beispiel 4;
- Figur 6 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für ein Kalknatron-Silikatglas der Dicke 4 mm nach Beispiel 5; und
- 15 Figur 7 die Lage des Farbortes im Farbdreieck unbunt für ein Kalknatron-Silikatglas der Dicke 4 mm nach Beispiel 6.

Beispiel 1 (Bronzefarbenes Kalknatron-Silikatflachglas, hergestellt nach dem Gußverfahren oder dem Floatverfahren)

- 20 Ein Kalknatron-Silikatglas, dessen Basis-Zusammensetzung die Anteile

SiO <sub>2</sub> :	71,91 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

aufweist, wird an fargebenden Zusätzen mit

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,14 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	1,20 Gew.-%
NiO:	0,04 Gew.-%
CoO:	0,002 Gew.-%

versehen. Durch den Einsatz von 0,14 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einem gegenüber bekannten Glaszusammensetzungen stark erhöhten MnO<sub>2</sub>-Anteil von 1,20 Gew.-% sowie Nickel als fargebenden Zusätzen wird auch unter den engen Redoxbedingungen der üblichen Sulfatläuterung einer Schmelze zur Herstellung von Flachgläsern ein Verhältnis Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> von 92/8 erzielt, bei dem ein für den gewünschten Bronzeton des Glases ausreichender Anteil an färbendem Mn<sup>3+</sup> gleichmäßig im Glas vorhanden ist.

Dieses Bronzeglas hat bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 von 53,3% bzw. 51,2%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 67,3%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 38,6%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 36,8%.

Die Farbkoordinaten (unbunt) sind mit X = 53,5, Y = 51,7, Z = 40,0 bzw. x = 0,3587, y = 0,3561, z = 0,2752 festgestellt, weiter wurden L\* = 77,1, a\* = 4,7, b\* = 13,2 bestimmt; die Farbreinheit liegt bei 17,6. Die Lage des Farbortes im Farbdreieck ist für das oben beschriebene Glas in Figur 2 dargestellt. Der Farbort ist mit \*\*\* gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x". Als die den Bunton gebende dominierende Wellenlänge wurde 579,5 nm ermittelt.

Beispiel 2 (Bronzefarbenes Kalknatron-Silikatflachglas, hergestellt nach dem Gußverfahren oder dem Floatverfahren)

Ein Kalknatron-Silikatglas, dessen Basis-Zusammensetzung die Anteile

5

SiO <sub>2</sub> :	71,86 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

10

15

aufweist, wird an fargebenden Zusätzen mit

20

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,14 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	1,22 Gew.-%
NiO:	0,04 Gew.-%
CuO:	0,04 Gew.-%

25 versehen.

Dieses Bronzeglas hat bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 von 56,9% bzw. 55,2%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 65,4%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 35,8%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 34,1%.

30 Die Farbkoordinaten (unbunt) sind mit X = 56,4, Y = 55,6, Z = 42,4 bzw. x = 0,3656, y = 0,3600, z = 0,2744 festgestellt, weiter wurden L\* = 79,4, a\* = 2,1, b\* = 14,2 bestimmt; die Farbreinheit liegt bei 17,9. Die Lage des Farbortes im Farbdreieck ist für das oben beschriebene Glas in Figur 3 dargestellt. Der Farbort ist mit "" gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x". Als dominierende Wellenlänge wurde 580,5 nm ermittelt. Die Farbkoordinaten unbunt, die für einen Bronzefarnton erwünscht sind, werden mit dieser 35 Zusammensetzung praktisch erreicht.

Beispiel 3 (Graufarbenes Kalknatron-Silikatflachglas mit erhöhter UV-Absorption, hergestellt nach dem Gußverfahren oder dem Floatverfahren)

40

Ein Kalknatron-Silikatglas, dessen Basis-Zusammensetzung die Anteile

45

50

SiO <sub>2</sub> :	72,26 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

55

aufweist, wird an fargebenden Zusätzen mit

$\text{Fe}_2\text{O}_3:$	0,17 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5:$	0,2 Gew.-%
$\text{MnO}_2:$	0,66 Gew.-%
$\text{CoO}:$	0,0045 Gew.-%

5

versehen. Dieses Glas hat zusätzlich UV-absorbierende Eigenschaften. Es zeigt bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 von 58,3% bzw. 58,1%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 59,3%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 4,0%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 3,8%.

10 Die Farbkoordinaten (unbunt) sind mit  $X = 58,2$ ,  $Y = 58,1$ ,  $Z = 56,6$  bzw.  $x = 0,3365$ ,  $y = 0,3360$ ,  $z = 0,3275$  festgestellt, weiter wurden  $L^* = 80,8$ ,  $a^* = 0,2$ ,  $b^* = 1,4$  bestimmt; die Farbreinheit liegt bei 1,8. Die Lage des Farbortes im Farbdreieck ist für das oben beschriebene Glas in Figur 4 dargestellt. Der Farbort ist mit "" gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x". Als dominierende Wellenlänge wurde 580,5 nm ermittelt.

15 Beispiel 4 (Bronzefarbenes Kalknatron-Silikatflachglas mit erhöhter UV-Absorption, hergestellt nach dem Gußverfahren oder dem Floatverfahren)

20 Ein Kalknatron-Silikatglas, dessen Basis-Zusammensetzung die Anteile

$\text{SiO}_2:$	72,21 Gew.-%
$\text{Al}_2\text{O}_3:$	0,64 Gew.-%
$\text{TiO}_2:$	0,04 Gew.-%
$\text{CaO}:$	8,51 Gew.-%
$\text{MgO}:$	3,82 Gew.-%
$\text{Na}_2\text{O}:$	13,29 Gew.-%
$\text{K}_2\text{O}:$	0,18 Gew.-%
$\text{BaO}:$	0,01 Gew.-%
$\text{SO}_3:$	0,21 Gew.-%

25

30

aufweist, wird an farbgebenden Zusätzen mit

$\text{Fe}_2\text{O}_3:$	0,17 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5:$	0,2 Gew.-%
$\text{MnO}_2:$	0,71 Gew.-%
$\text{CoO}:$	0,0035 Gew.-%

35

40 versehen. Dieses Glas hat ebenfalls zusätzlich UV-absorbierende Eigenschaften. Es zeigt bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 von 52,3% bzw. 51,4%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 60,6%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 3,6%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 3,5%.

45 Die Farbkoordinaten (unbunt) sind mit  $X = 52,7$ ,  $Y = 51,6$ ,  $Z = 48,2$  bzw.  $x = 0,3455$ ,  $y = 0,3386$ ,  $z = 0,3160$  festgestellt, weiter wurden  $L^* = 77,1$ ,  $a^* = 2,7$ ,  $b^* = 3,7$  bestimmt; die Farbreinheit liegt bei 3,2. Die Lage des Farbortes im Farbdreieck ist für das oben beschriebene Glas in Figur 5 dargestellt. Der Farbort ist mit "" gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x". Als dominierende Wellenlänge wurde 588,7 nm ermittelt.

50

55

Beispiel 5 (Bronzefarbenes Kalknatron-Silikatflachglas, hergestellt nach dem Gußverfahren)

Ein Kalknatron-Silikatglas, dessen Basis-Zusammensetzung die Anteile

5

SiO <sub>2</sub> :	68,66 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1,39 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,06 Gew.-%
CaO:	8,09 Gew.-%
MgO:	5,01 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	14,11 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,65 Gew.-%
BaO:	0,02 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,22 Gew.-%

10

75

aufweist, wird an fargebenden Zusätzen mit

20

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,23 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	1,52 Gew.-%
NiO:	0,033 Gew.-%
CoO:	0,0022 Gew.-%

versehen.

25

Dieses Bronzeglas hat bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 von 55,4% bzw. 53,4%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 67,7%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 24,4%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 23,3%.

30

Die Farbkoordinaten (unbunt) sind mit X = 55,8, Y = 53,9, Z = 42,5 bzw. x = 0,3668, y = 0,3538, z = 0,2794 festgestellt, weiter wurden L\* = 78,4, a\* = 4,9, b\* = 12,3 bestimmt; die Farbreinheit liegt bei 16,3. Die Lage des Farbortes im Farbdreieck ist für das oben beschriebene Glas in Figur 6 dargestellt. Der Farbort ist mit \*\*\* gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x". Als dominierende Wellenlänge wurde 584,1 nm ermittelt.

35

Beispiel 6 (Bronzefarbenes Kalknatron-Silikatflachglas, hergestellt nach dem Gußverfahren)

Ein Kalknatron-Silikatglas, dessen Basis-Zusammensetzung die Anteile

40

SiO <sub>2</sub> :	68,58 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1,39 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,06 Gew.-%
CaO:	8,09 Gew.-%
MgO:	5,01 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	14,11 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,65 Gew.-%
BaO:	0,02 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,22 Gew.-%

45

50

aufweist, wird an fargebenden Zusätzen mit

55

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,23 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	1,61 Gew.-%
NiO:	0,027 Gew.-%
CoO:	0,0014 Gew.-%

versehen.

Dieses Bronzeglas hat bei einer Dicke von 4 mm ein Transmissionsvermögen bei den Normlichtarten A und D65 von 51,1% bzw. 48,6%, bei Gesamtsonnenstrahlung (TE-CIE) von 66,7%. Die Transmissionswerte für UV-Licht betragen für den UVA-Anteil 24,3%, für den UVB-Anteil 0,0% und für die UV-Gesamtstrahlung 23,2%.

- 5 Die Farbkoordinaten (unbunt) sind mit X = 52,3, Y = 49,2, Z = 38,4 bzw. x = 0,3736, y = 0,3518, z = 0,2746 festgestellt, weiter wurden L\* = 75,6, a\* = 8,0, b\* = 12,5 bestimmt; die Farbreinheit liegt bei 17,6. Die Lage des Farbortes im Farbdreieck ist für das oben beschriebene Glas in Figur 7 dargestellt. Der Farbort ist mit "" gekennzeichnet, der Weißpunkt mit "x". Als dominierende Wellenlänge wurde 587,9 nm ermittelt.
- 10 Die in der vorstehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

#### Patentansprüche

- 15 1. Bronzefarbenes oder graufarbenes Kalknatron-Silikatglas insbesondere für die Herstellung von Flachgläsern nach dem Gußverfahren oder nach dem Floatverfahren, mit einer Basis-Zusammensetzung für das Kalknatron-Silikatglas aus

20	SiO <sub>2</sub> :	66 - 74 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0 - 3 Gew.-%
	TiO <sub>2</sub> :	0 - 0,15 Gew.-%
	CaO:	7 - 12 Gew.-%
	MgO:	2 - 6 Gew.-%
25	Na <sub>2</sub> O:	10 - 15 Gew.-%
	K <sub>2</sub> O:	0 - 3 Gew.-%
	BaO:	0 - 0,04 Gew.-%
	SO <sub>3</sub> :	0,1 - 0,4 Gew.-%,

30 dadurch gekennzeichnet, daß es fargebende Zusätze in folgenden Anteilen enthält:

35	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,0 - 0,45 Gew.-%
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	0,0 - 0,5 Gew.-%
	MnO <sub>2</sub> :	0,5 - 2 Gew.-%
	NiO:	0,0 - 0,05 Gew.-%
	CuO:	0,0 - 0,1 Gew.-%
	CoO:	0,0 - 0,008 Gew.-%,

- 40 wobei die Summe der Gewichtsprozente der das Kalknatron-Silikatglas bildenden Bestandteile 100 ist.
2. Kalknatron-Silikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von 0,14 bis 0,25 Gew.-% liegt.
- 45 3. Kalknatron-Silikatglas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an MnO<sub>2</sub> im Bereich von 1,0 bis 1,7 Gew.-% liegt.
- 50 4. Kalknatron-Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basis-Zusammensetzung die Anteile

SiO <sub>2</sub> :	71,91 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

5

10

aufweist und an farbgebenden Zusätzen

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,14 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	1,20 Gew.-%
NiO:	0,04 Gew.-%
CoO:	0,002 Gew.-%

15

20

vorgesehen sind.

5. Kalknatron-Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basis-Zusammensetzung die Anteile

25

30

SiO <sub>2</sub> :	71,86 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

35

aufweist und an farbgebenden Zusätzen

40

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,14 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	1,22 Gew.-%
NiO:	0,04 Gew.-%
CuO:	0,04 Gew.-%

45

- vorgesehen sind.
6. Kalknatron-Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basis-Zusammensetzung die Anteile

50

55

5

SiO <sub>2</sub> :	72,26 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

10

aufweist und an farbgebenden Zusätzen

15

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,17 Gew.-%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	0,2 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	0,66 Gew.-%
CoO:	0,0045 Gew.-%

20

vorgesehen sind.

7. Kalknatron-Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basis-Zusammensetzung die Anteile

25

SiO <sub>2</sub> :	72,21 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,64 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,04 Gew.-%
CaO:	8,51 Gew.-%
MgO:	3,82 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	13,29 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,18 Gew.-%
BaO:	0,01 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,21 Gew.-%

30

aufweist und an farbgebenden Zusätzen

35

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,17 Gew.-%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	0,2 Gew.-%
MnO <sub>2</sub> :	0,71 Gew.-%
CoO:	0,0035 Gew.-%

40

vorgesehen sind.

45

8. Kalknatron-Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basis-Zusammensetzung die Anteile

50

55

5

10

SiO <sub>2</sub> :	68,66 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1,39 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,06 Gew.-%
CaO:	8,09 Gew.-%
MgO:	5,01 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	14,11 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,65 Gew.-%
BaO:	0,02 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,22 Gew.-%

aufweist und an farbgebenden Zusätzen

15

20

9. Kalknatron-Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basis-Zusammensetzung die Anteile

25

30

35

SiO <sub>2</sub> :	68,58 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1,39 Gew.-%
TiO <sub>2</sub> :	0,06 Gew.-%
CaO:	8,09 Gew.-%
MgO:	5,01 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O:	14,11 Gew.-%
K <sub>2</sub> O:	0,65 Gew.-%
BaO:	0,02 Gew.-%
SO <sub>3</sub> :	0,22 Gew.-%

aufweist und an farbgebenden Zusätzen

40

45

vorgesehen sind.

50

55

Fig. 1

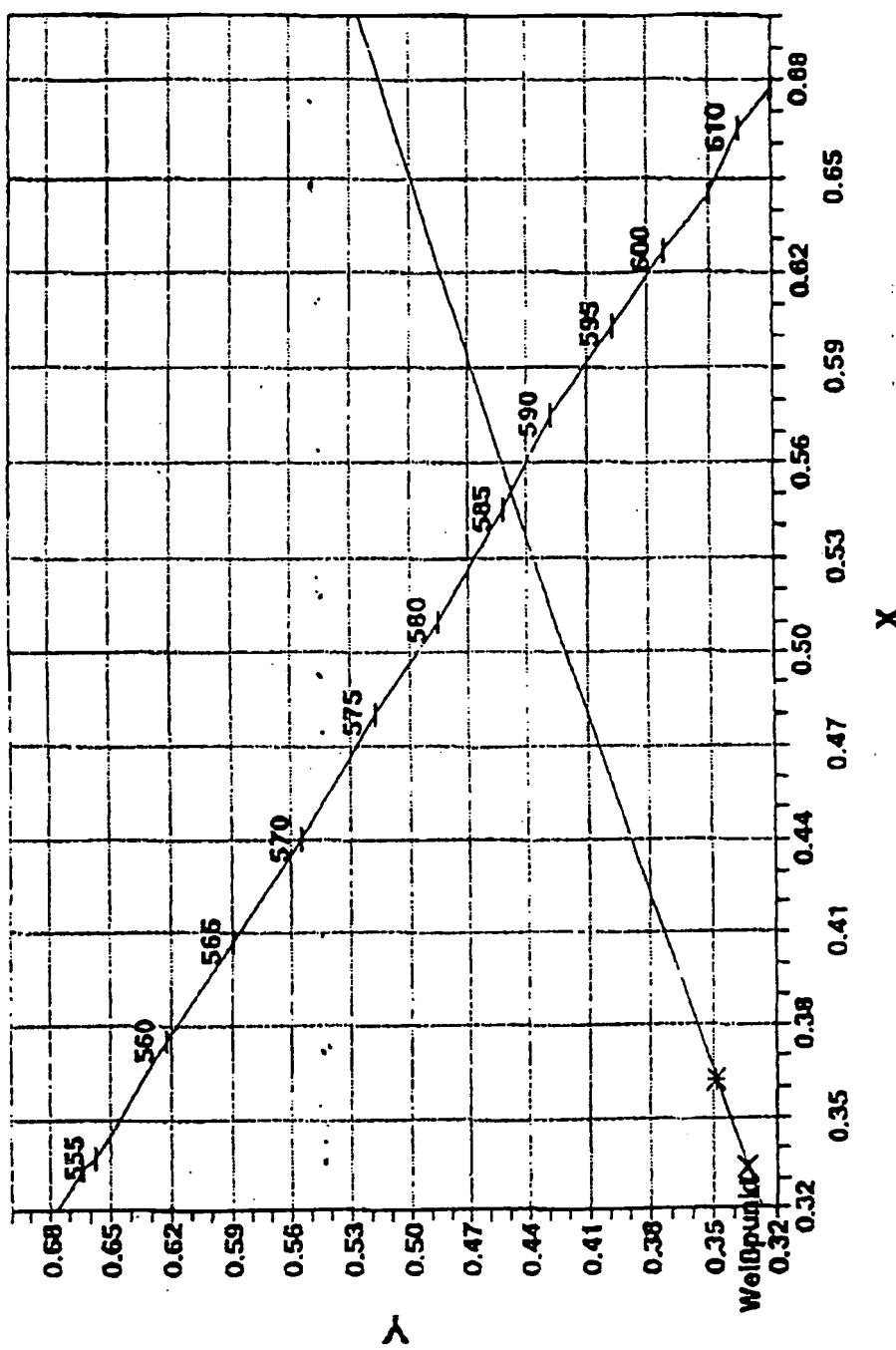


Fig. 2

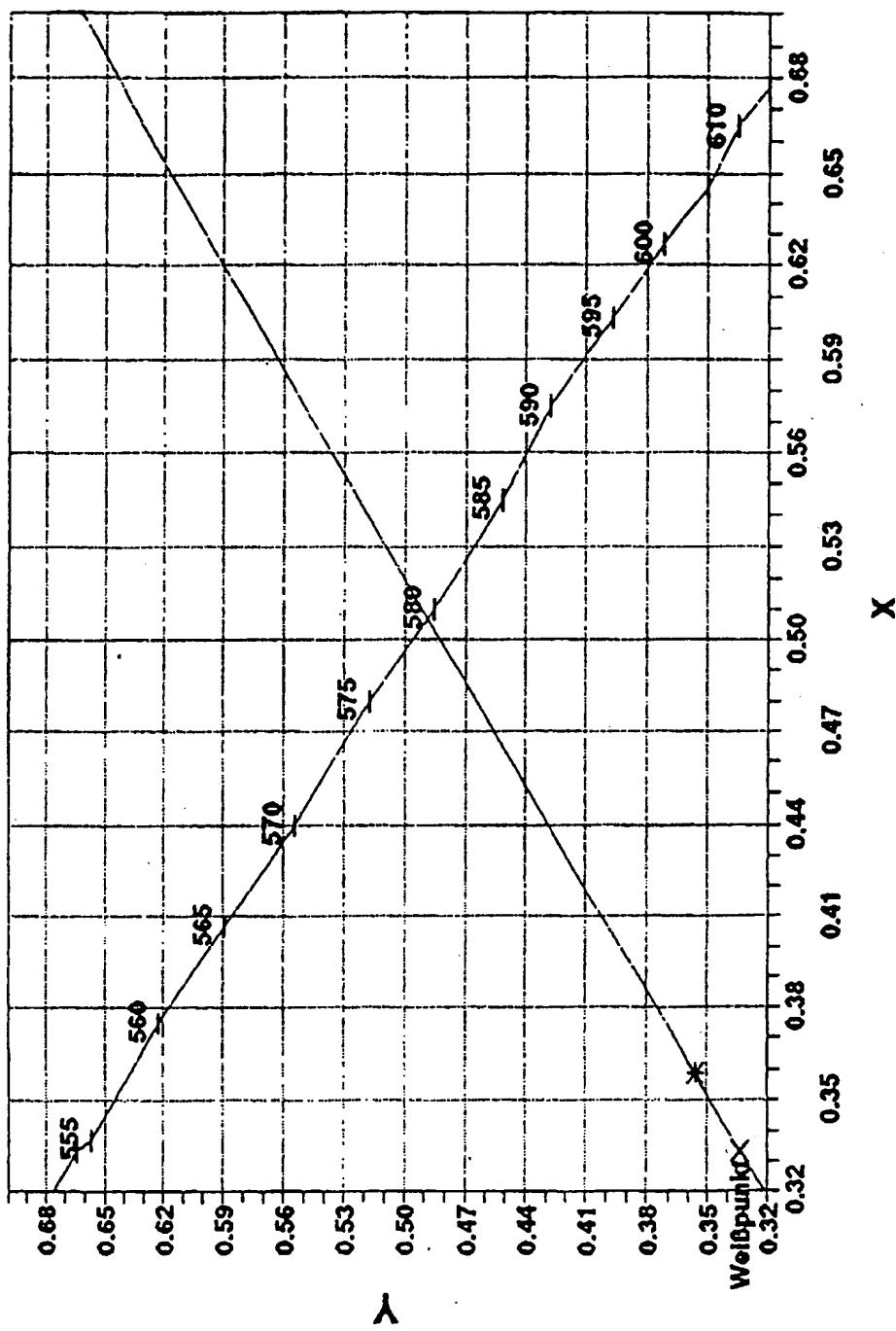


Fig. 3

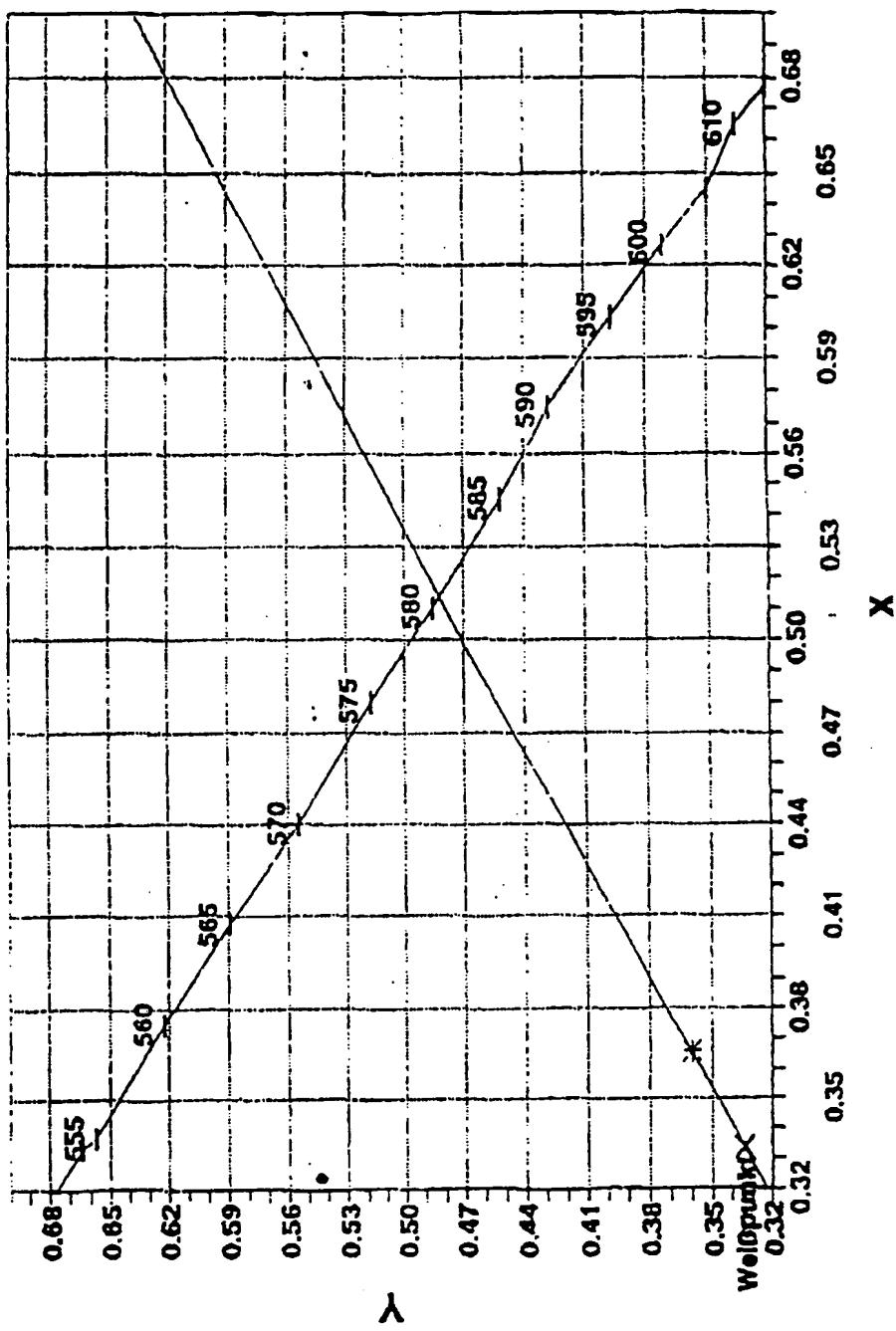


Fig. 4

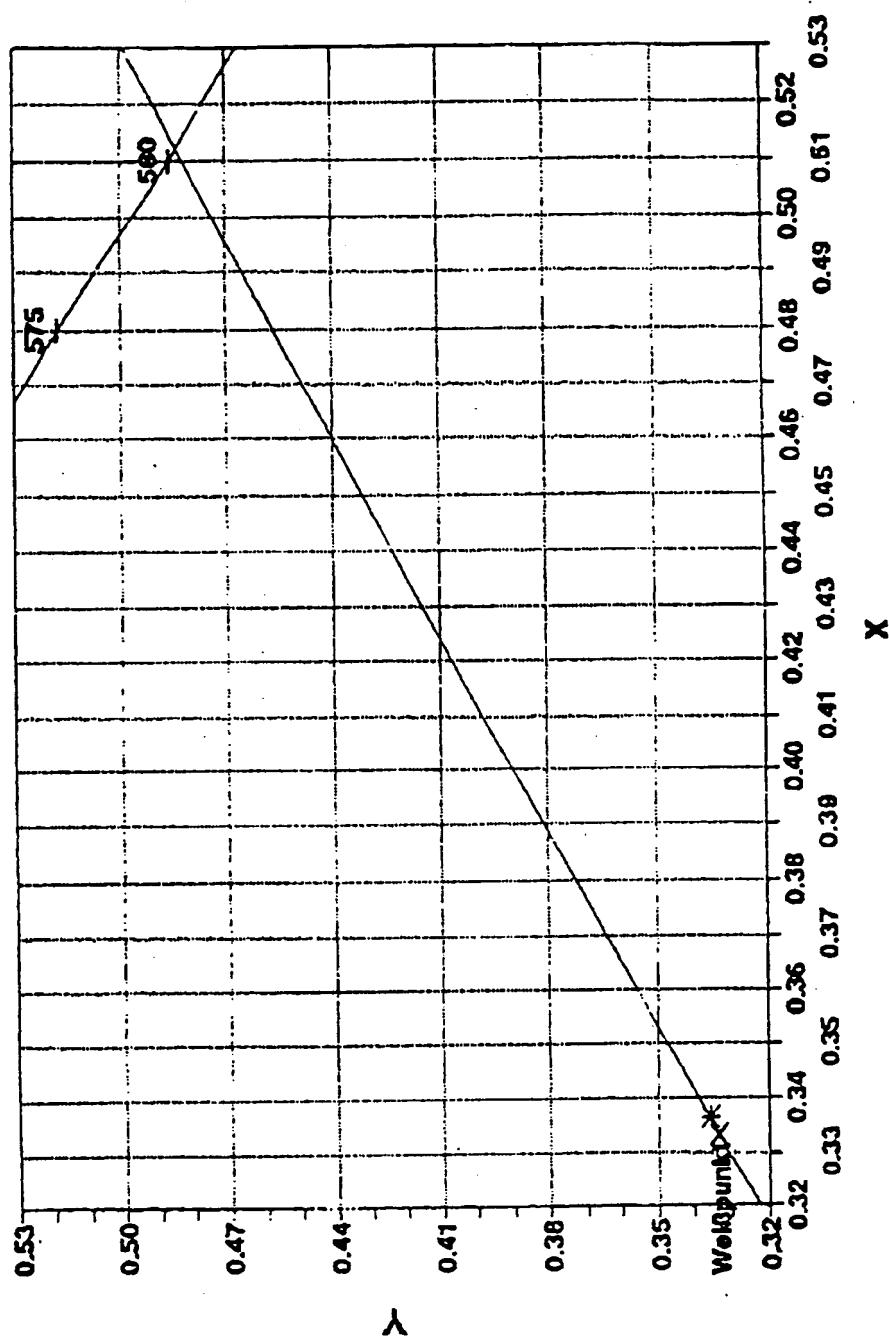


Fig. 5

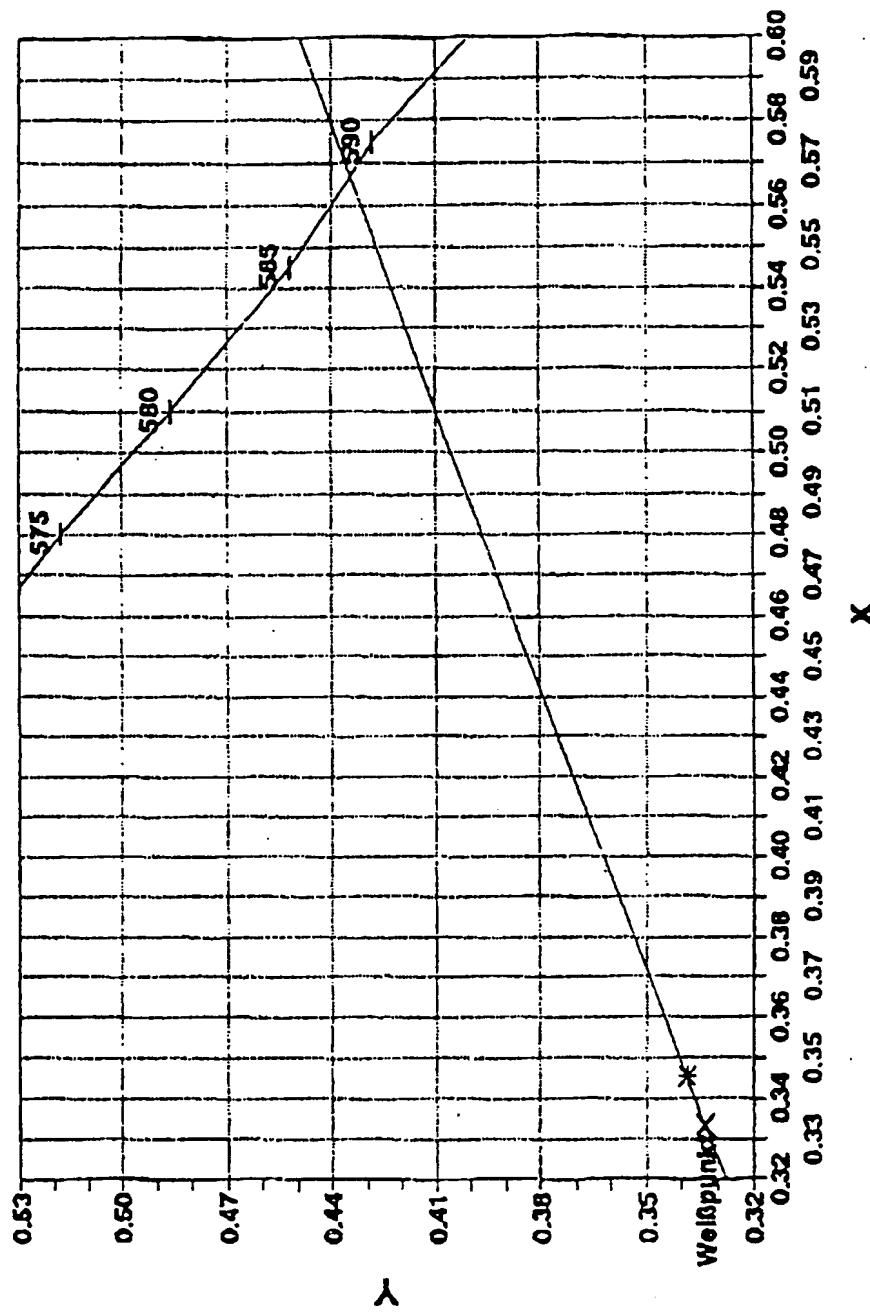


fig. 6

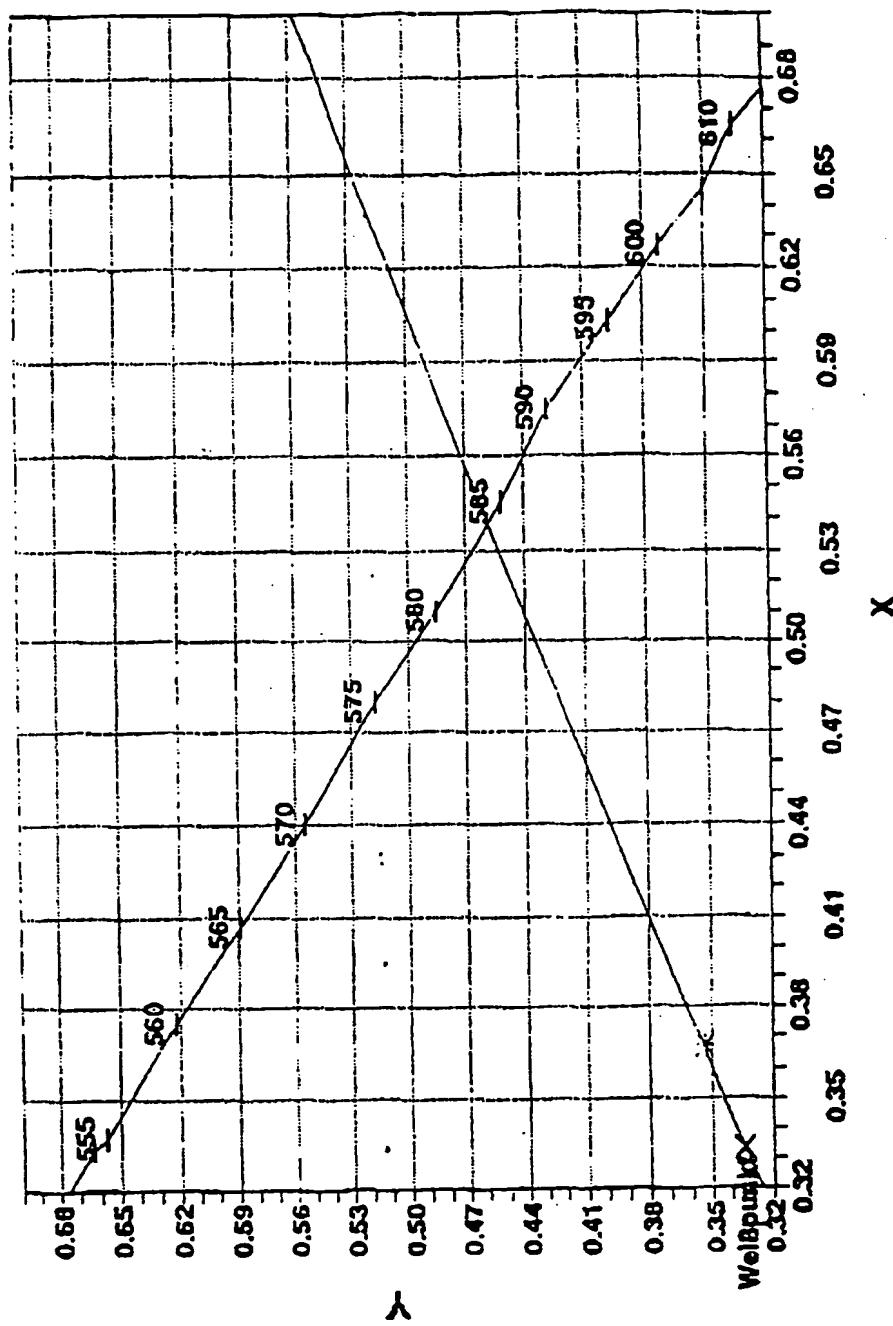
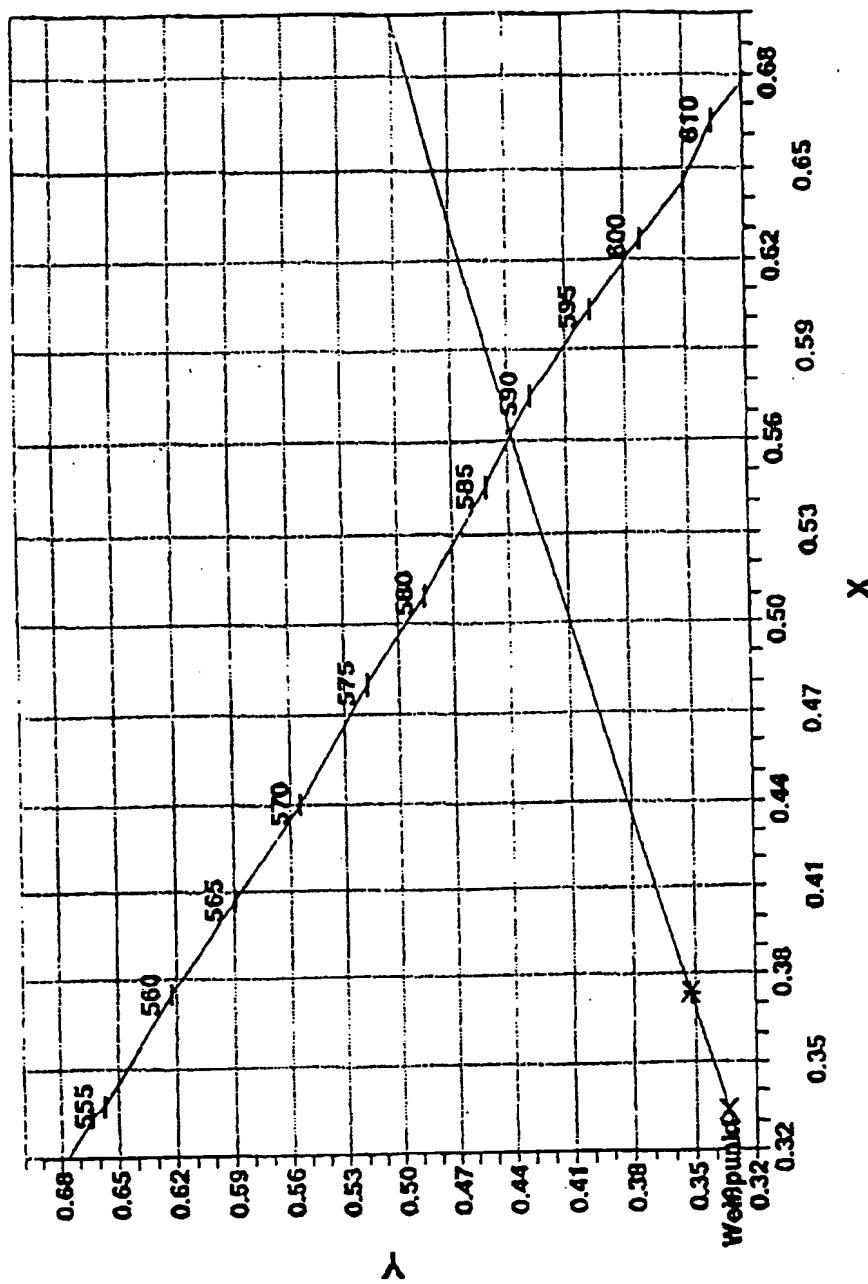


Fig. 7





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 5188

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X A	EP-A-0 530 459 (CORNING INCORPORATED) * Seite 3, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 32 * ---	1-3 4-9	C03C3/087 C03C4/02
A	EP-A-0 490 494 (FORD MOTOR COMPANY LIMITED) * Seite 4, Zeile 28 - Zeile 57 * ---	1,2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 24, 14. Dezember 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 208344j, Seite 285 ; * Zusammenfassung * & SU-A-833 591 (STATE SCIENTIFIC-RESEARCH INSTITUTE OF GLASS) 30. Mai 1981 ----	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8841, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L, AN 88-291154 & SU-A-1 384 548 (GULYAMOV) 30. März 1988 * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cls)
			C03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	27. Juni 1994	Van Bommel, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**